

Reaktive cyclische Carbonate und Harnstoffe zur Modifizierung von Biomolekülen, Polymeren und Oberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Substraten, wie Biomolekülen, Polymeren und Oberflächen mit reaktiven cyclischen Carbonaten und Harnstoffen, sowie cyclische Carbonate und Harnstoffe und modifizierte Polymere.

Die dauerhafte Funktionalisierung von Materialoberflächen ist für eine Vielzahl von Materialien und Anwendungen von Bedeutung. Beispielsweise können Materialoberflächen durch Beschichtung mit Heparin biokompatibel gemacht werden. Andere Anwendungen sind schmutzabweisende und bakteriostatische Ausrüstungen und die Verbesserung der Haftung von Klebstoffen und Lacken.

Die Modifikation einer Oberfläche kann entweder reaktiv durch Ausbildung kovalenter Bindungen oder durch Chemisorption bzw. Adsorption erfolgen. Beispiele für eine reaktive Modifizierung sind solche mit Isocyanaten, mit Silanen und durch radikalische Pfropfreaktionen. Ein häufig angewandtes Verfahren zum Einführen funktionaler Gruppen an Oberflächen bedient sich der Beschichtung mit funktionalen Silanen, insbesondere Aminosilanen. Die Behandlung mit Aminosilanen ist technisch aufwändig und kann nicht aus wässriger Lösung erfolgen.

Die Chemisorption beruht auf ionischen Wechselwirkungen zwischen negativen Oberflächenladungen und kationischen Verbindungen, z. B. Ammoniumverbindungen. An der Oberfläche fast aller Materialien findet man negativ geladene Gruppen. Bei hydrophoben Polymeren, wie den Polyolefinen, bilden sich negative Oberflächenladungen durch Oxidation an Luft; diese kann künstlich durch eine Plasmabehandlung oder UV-Oxidation verstärkt werden. Polykationische Polymere, wie Polyammoniumverbindungen, adsorbieren auf solchen Oberflächen durch Polyelektrolytkomplexbildung. Durch die Kooperativität der vielfachen Ionenpaarbildung entsteht eine sehr starke Bindung, die selbst bei hohen Ionenstärken und extremen pH-Werten stabil ist.

Auch die gezielte Modifizierung von Biomolekülen ist in vielen Fällen wünschenswert. So kann die biologische Halbwertszeit verschiedener Wirkstoffe beispielsweise durch Anfügen von Polyoxyalkylenresten verbessert werden.

Es besteht ein Bedarf an Reagenzien und Verfahren, die es gestatten, gezielt bestimmte chemisch funktionale Gruppierungen in Biomoleküle und Oberflächen einzuführen. Die beteiligten Umsetzungen sollten unter milden Bedingungen und, soweit Biomoleküle beteiligt sind, ohne deren Denaturierung ablaufen.

2

Die US-A 5,650,234 beschreibt gemischte Polyethylenglykolcarbonate, die mit Aminogruppen in Aminoglykanen oder Proteinen bzw. Aminogruppen-haltigen Oberflächen glatt reagieren. Die Polyethylenglykolcarbonate gestatten die kovalente Bindung von Biomolekülen an Oberflächen.

5

Weiterhin besteht ein Bedarf nach leicht zugänglichen polykationischen Verbindungen zur Oberflächenbehandlung, die aus wässriger Lösung aufgebracht werden können und bestimmte funktionale Gruppen enthalten bzw. eine anschließende weitere Modifikation erlauben.

10

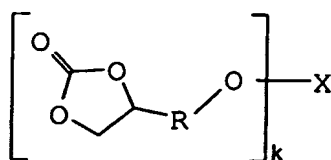
Jansen, I.F.G.A. et al. in *Macromolecules* 2003, 36, 3861 – 3873, untersuchen die Reaktivität verschiedener Acrylate wie 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylacrylat.

15

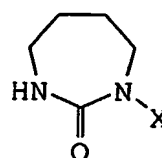
Die WO 02/42383 beschreibt strahlungshärtbare Zusammensetzungen, die 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methoxycarbonylaminoethylacrylat enthalten können.

20

Die Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Modifizierung eines Substrates, das über funktionelle Gruppen verfügt, welche unter Hydroxygruppen, primären und sekundären Aminogruppen ausgewählt sind, bei dem man wenigstens ein Substrat unter Bedingungen mit einer Verbindung der Formel I oder II in Kontakt bringt, dass die funktionellen Gruppen unter Öffnung des 1,3-Dioxolanrings bzw. 1,3-Diazaheptanrings und Ausbildung einer kovalenten Bindung mit der Verbindung der Formel I oder II reagieren,



I



II

25

worin

R für C₁-C₁₂-Alkylen steht;

wenn k für 1 steht, X für CO-CH=CH₂, CO-C(CH₃)=CH₂, CO-O-Aryl, C₂-C₈-Alkylen-SO₂-CH=CH₂, oder CO-NH-R¹ steht; und

30

R¹ für C₁-C₃₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₁-C₃₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₈-Alkyloxy-C₁-C₃₀-alkyl, C₁-C₈-Alkylcarbonyloxy-C₁-C₃₀-alkyl, Amino-C₁-C₃₀-alkyl, Mono- oder Di(C₁-C₈-alkyl)amino-C₁-C₃₀-alkyl, Ammonio-C₁-C₃₀-alkyl, Polyoxyalkylen-C₁-C₃₀-alkyl, Polysiloxanyl-C₁-C₃₀-alkyl, (Meth)acryloyloxy-C₁-C₃₀-alkyl, Sulfono-C₁-C₃₀-alkyl, Phosphono-C₁-

3

C₃₀-alkyl, Di(C₁-C₆-alkyl)phosphono-C₁-C₃₀-alkyl, Phosphonato-C₁-C₃₀-alkyl, Di(C₁-C₆-alkyl)phosphonato-C₁-C₃₀-alkyl oder einen Saccharidrest steht, und

5 wenn k für eine ganze Zahl von mehr als 1 steht, X steht für (i) den Rest eines Polyamins, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)NH-Gruppen gebunden ist, oder (ii) ein polymeres Gerüst, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)-, NH-C₂-C₆-Alkylen-O(CO)- oder (CO)-O-C₂-C₆-Alkylen-O(CO)- Gruppen gebunden ist.

10 In Formel I steht k für 1 oder eine ganze Zahl von mehr als 1, z. B. 2 oder 3, oder 2 – 10000, wie 10 – 1000.

Bei dem Substrat handelt es sich vorzugsweise um ein Biomolekül, Polymer oder eine Oberfläche.

15

In einer Ausführungsform des Verfahrens bringt man die Verbindung der Formel I oder II mit einem ersten Substrat unter Bedingungen in Kontakt, dass sich zwischen einem ersten Ende der Verbindung der Formel I oder II und dem ersten Substrat eine kovalente Bindung ausbildet, und bringt das Reaktionsprodukt mit einem zweiten Substrat unter Bedingungen in Kontakt, dass sich zwischen einem zweiten Ende der Verbindung der Formel I oder II und dem zweiten Substrat eine kovalente Bindung ausbildet.

20

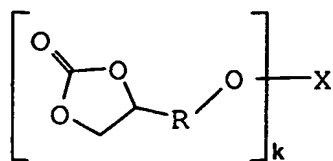
In dieser Ausführungsform umfasst der Rest X im Allgemeinen eine funktionelle Gruppe, die mit dem ersten Substrat reagieren kann, vorzugsweise eine (Meth)acryloyl-, Aryloxy-, Vinylsulfonyl- oder Halogenalkylgruppe.

25

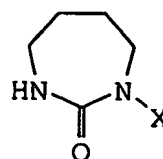
Das erste und zweite Substrat sind z. B. paarweise eine Oberfläche und ein Biomolekül, ein Biomolekül und ein Modifizierungsmittel oder eine Oberfläche und ein Modifizierungsmittel. Ein Modifizierungsmittel kann eine niedermolekulare oder polymere Verbindung sein, die bestimmte Hydrophilie- oder Lipophilieeigenschaften, Löslichkeit, Stabilität oder dergleichen verleiht, oder ein dirigierendes Molekül.

30

Die Erfindung betrifft in einem zweiten Aspekt Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II



I



II

worin

- R für C₁-C₁₂-Alkylen, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylen, insbesondere Methylen, steht;
 5 wenn k für 1 steht, X für C₂ – C₆-Alkylen-SO₂-CH=CH₂ oder CO-NH-R¹ steht; und
 R¹ für C₁-C₃₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₁-C₃₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₆-Alkyloxy-C₁-C₃₀-
 alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy-C₁-C₃₀-alkyl, Amino-C₁-C₃₀-alkyl, Mono- oder Di(C₁-C₆-
 alkyl)amino-C₁-C₃₀-alkyl, Ammonio-C₁-C₃₀-alkyl, Polyoxyalkylen-C₁-C₃₀-alkyl, Polysilo-
 xanyl-C₁-C₃₀-alkyl, Sulfono-C₁-C₃₀-alkyl, Phosphono-C₁-C₃₀-alkyl, Di(C₁-C₆-alkyl)-
 10 phosphono-C₁-C₃₀-alkyl, Phosphonato-C₁-C₃₀-alkyl, Di(C₁-C₆-alkyl)phosphonato-C₁-
 C₃₀-alkyl oder einen Saccharidrest steht, und
 wenn R für C₂-C₁₂-Alkylen, insbesondere C₄-Alkylen, steht, X auch für CO-Aryl, CO-
 CH=CH₂, CO-C(CH₃)=CH₂ oder (Meth)acryloxyloxy-C₁-C₃₀-alkyl-NH-CO stehen kann.
- 15 Wenn k für eine ganze Zahl von mehr als 1 steht, steht X für den Rest eines Polya-
 mins, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)NH-Gruppen gebunden
 ist. Beispiele für Polyamine sind Alkylendiamine, Dialkylentriamine, Polydimethylsiloxa-
 ne mit Aminoalkylgruppen (terminal oder als Seitengruppen), Polyvinylamin, Polyally-
 lamin, Polyethylenimin, Chitosan, Polyamid-Epichlorhydrin-Harze, Polyaminostyrol,
 20 Peptide oder Proteine.

Der Begriff "Alkyl" soll geradkettige, verzweigte und cyclische Alkylgruppen mit 1 bis
 30, vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 12 Kohlenstoffatomen umfassen.

- 25 Der Begriff "Aryl" bedeutet vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, das gegebenenfalls
 mit 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl- oder C₁-C₄-Alkoxygruppen substituiert ist.

- Der Begriff "Halogenalkyl" bedeutet eine Alkylgruppe, in der ein oder mehrere oder alle
 Wasserstoffatome durch Halogen, insbesondere Fluor, ersetzt sind. Der Begriff
 30 "Hydroxyalkyl" bedeutet eine Alkylgruppe, in der ein oder mehrere Wasserstoffatome
 durch Hydroxygruppen ersetzt sind. In gleicher Weise bedeuten die Begriffe "Alkyloxy-
 alkyl", "Alkylcarbonyloxyalkyl", "Aminoalkyl", "Ammonioalkyl", "Polyoxyalkylenalkyl",
 "Polysiloxanylalkyl", "(Meth)acryloyloxyalkyl", "Sulfonoalkyl", "Phosphonoalkyl" und
 "Phosphonatoalkyl" einen Alkylrest, in dem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch

5

- eine Alkyloxygruppe, eine Alkylcarbonyloxygruppe, eine Aminogruppe, eine Ammonio-
ogruppe ($\text{NR}^3_3^+$; worin jedes R^3 unabhängig z. B. für C_1 - C_{18} -Alkyl oder Benzyl steht),
einen Polyoxyalkenylrest, einen Polysiloxanylrest, eine (Meth)acryloyloxygruppe, eine
Sulfonsäuregruppe (SO_3H), eine Phosphonsäuregruppe (PO_3H_2) oder Phosphorsäure-
5 estergruppe (OPO_3H_2) ersetzt sind. Wenn R^1 für Ammonioalkyl steht, ist die Verbin-
dung von einem Äquivalent eines Anions, vorzugsweise eines physiologisch verträgli-
chen Anions, wie eines Halogenids, z. B. Chlorid oder Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat,
Methosulfat, Nitrat oder dergleichen begleitet.
- 10 Der Polyoxyalkylenrest leitet sich vorzugsweise von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid
ab, insbesondere von Ethylenoxid. Er kann am distalen Ende beispielsweise durch
eine Hydroxy-, Alkyloxy- oder Alkaryloxygruppe terminiert sein. Der Polysiloxanylrest
leitet sich vorzugsweise von Polydimethylsiloxanen ab.
- 15 Bei dem Saccharidrest handelt es sich z. B. um einen Glucosylrest.
- Der Begriff "Biomolekül" umfasst alle Moleküle, die aus biologischen Systemen isoliert
sind und/oder mit biologischen Systemen oder Teilen davon in Wechselwirkung treten
können. Hierzu zählen vor allem Peptide, Proteine, Proteoglykane, Enzyme, Markie-
20 rungsstoffe, Antikörper, Rezeptormoleküle, Antigene, Wirkstoffe. Spezielle Beispiele
sind Heparin, Gewebefibrinogenaktivator, Streptokinase, Prostaglandine und der-
gleichen.
- In bevorzugten Ausführungsformen steht R^1 für
- 25 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$,
 $-(\text{CH}_2)_n-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}_3$,
 $-(\text{CH}_2)_n-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_p-\text{H}$,
 $-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_3$,
 $-(\text{CH}_2)_n-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHR}^4)_p-\text{OR}^3$,
30 $-\text{R}^2-\text{OH}$,
 $-\text{R}^2-\text{NH}_2$,
 $-\text{R}^2-\text{NR}^3_3^+ \text{Y}^-$,
 $-\text{R}^2-\text{SO}_3\text{H}$,
 $-\text{R}^2-\text{PO}_3\text{H}_2$,
35 $-\text{R}^2-\text{OPO}_3\text{H}_2$
oder einen Saccharidrest,
wobei R^2 für C_1 - C_{18} -Alkylen, R^3 für C_1 - C_{18} -Alkyl oder Benzyl und R^4 für Wasserstoff
oder Methyl steht,
Y für ein Äquivalent eines Anions, wie den oben genannten, steht,
40 n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 12 stehen; und
p für eine ganze Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50, steht.

Die Verbindungen können auf verschiedene Weise unter Anwendung von Standardverfahren der organischen Synthese hergestellt werden. Bevorzugte Herstellungsarten sind in den Beispielen veranschaulicht.

5

Verbindungen der Formel I, worin X für (Meth)acryloyl steht, können durch Umsetzen von 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-alkanolen mit (Meth)acrylsäurechlorid erhalten werden; Verbindungen der Formel I, worin X für $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ steht, durch Umsetzen von 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-alkanolen mit Divinylsulfon erhalten werden.

10

Verbindungen der Formel I, in denen X für ein polymeres Gerüst steht, können durch radikalische Polymerisation oder kontrollierte radikalische Polymerisation, z. B. durch ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization), von Verbindungen erhalten werden, worin X eine (Meth)acryloylgruppe umfasst. Dabei werden vorzugsweise Comonomere mitverwendet, wie $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl(meth)acrylate, insbesondere Methyl(meth)acrylat, und/oder Vinylaromaten, wie Styrol. In einer besonderen Ausführungsform werden außerdem Comonomere mitverwendet, die über gegenüber Nuclephilen reaktive Seitengruppen verfügen und deren Reaktivität verschieden ist von der des 2-Oxo-1,3-dioxolanyl-Restes. Ein bevorzugtes reaktives Comonomer ist 2-Phenoxycarbonyloxy-ethyl(meth)acrylat. Eine bevorzugte Verbindung der Formel I, worin X für ein polymeres Gerüst steht, ist ein Copolymer von 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methyl(meth)acrylat, 2-Phenoxycarbonyloxy-ethyl(meth)acrylat und Methyl(meth)acrylat.

15

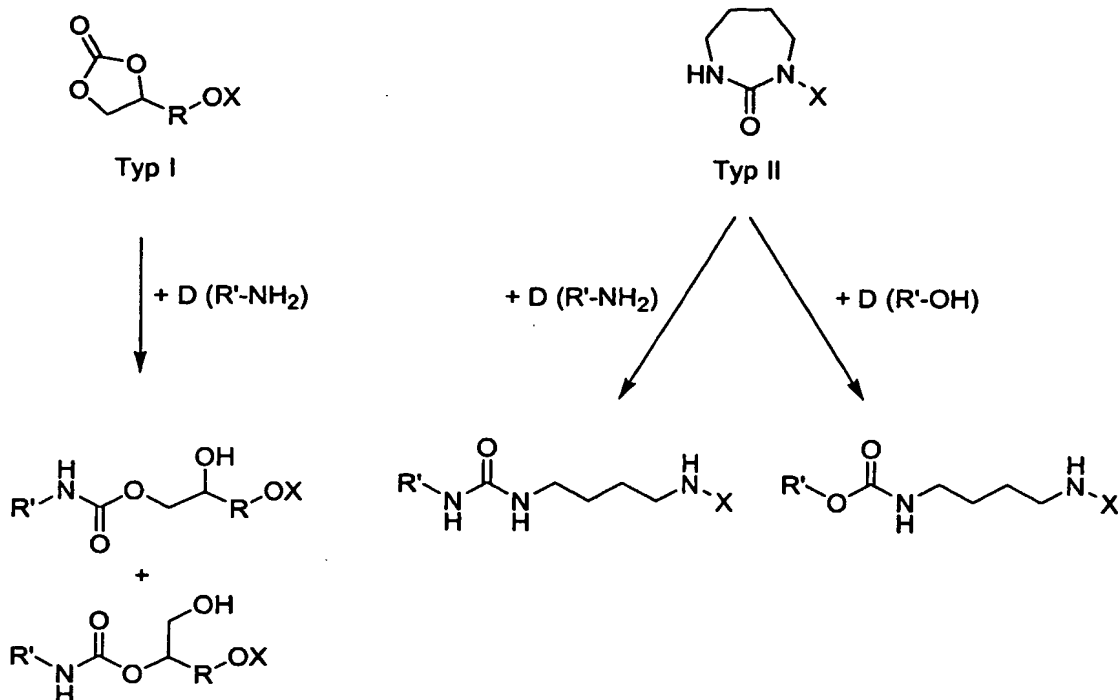
20

Die obigen Verbindungen reagieren unter milden Bedingungen mit Nukleophilen, z. B. Hydroxy- oder Aminogruppen von Biomolekülen oder Polymeren oder an Substratoberflächen, unter Ringöffnung und Ausbildung einer kovalenten Bindung, wie im nachstehenden Schema veranschaulicht ist (worin D für das Nukleophil steht und R' für den Rest des Biomoleküls, Polymers bzw. der Substratoberfläche steht; verschiedene Nukleophile D sind in der Tabelle 2 der nachstehenden Beispiele veranschaulicht):

25

30

7



Verbindungen der Formel I reagieren dabei bevorzugt mit primären oder sekundären Aminogruppen; Verbindungen der Formel II bevorzugt mit primären oder sekundären Aminogruppen und Hydroxygruppen.

Auf diese Weise gestatten die erfindungsgemäßen Verbindungen, eine große Bandbreite verschiedener Reste X in Biomoleküle oder Polymere einzuführen bzw. an Substratoberflächen zu binden.

Oberflächen, die nach diesem Verfahren behandelt werden können, sind z. B. die Oberflächen von Materialien, die intrinsische Amino- und/oder Hydroxygruppen aufweisen, oder Oberflächen, die nach an sich bekannten Verfahren mit Aminosilanen behandelt wurden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind modifizierte Polymere, d. h. Umsetzungsprodukte der erfindungsgemäßen Verbindungen mit einem Polymer, das über funktionelle Gruppen verfügt, die unter Hydroxygruppen, primären und sekundären Aminogruppen ausgewählt sind. Die Umsetzung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit einem Polyamin oder einem Polyol erlaubt die Einführung der funktionalen Gruppe X in die Polymerstruktur. Beispiele für Polyamine sind Polyvinylamin, Polyallylamin, Polyethylenimin, Chitosan, Polyamid-Epichlorhydrin-Harze, wie sie unter der Bezeichnung Hercosett® vertrieben werden, Polyaminostyrol, Peptide oder Proteine, wie Gelatine. Bevorzugte Proteine sind modifizierte Keratinpolypeptide, die durch reverse Proteolyse (Plastein-Reaktion) mit Lysin (2,6-Diaminohexansäure) angereichert sind.

Bei der Umsetzung des Polymers mit den erfindungsgemäßen Verbindungen handelt es sich um eine polymeranaloge Reaktion. Die Konzentration der funktionellen Gruppen X im Umsetzungsprodukt lässt sich durch Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses der Amino- oder Hydroxygruppen im Polymer zum Reagenz I oder II einstellen.

In bevorzugten Umsetzungsprodukten steht zumindest ein Teil der Reste R^1 für Ammonioalkyl, d. h. es handelt sich bei den Umsetzungsprodukten um kationische Polyelektrolyte. Die erhaltenen kationischen Polyelektrolyte können auf einer anionischen Materialoberfläche durch Polyelektrolytwechselwirkung dauerhaft haften.

Bevorzugt wird die Umsetzung so ausgeführt, dass bei der Umsetzung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen nicht alle Hydroxy- und/oder Aminogruppen des Polymers teilnehmen, so dass die Umsetzungsprodukte noch reaktive Hydroxy- und/oder primäre oder sekundäre Aminfunktionen enthalten. Auf diese Weise lassen sich reaktive NH_2 -, NH - bzw. OH -Gruppen in die Oberflächen einführen, die eine schnelle und effektive Anbindung unterschiedlicher Beschichtungen erlauben. Beispiele sind Epoxide, Isocyanate, Anhydride und Carbonsäuren sowie Acrylate (Michael-Addition) aber auch Wirkstoffe jeder Art können auf diese Weise auf der Oberfläche immobilisiert werden.

In weiteren bevorzugten Umsetzungsprodukten steht ein Teil der Reste R^1 für Ammonioalkyl, und ein Teil der Reste R^1 für einen oder mehrere davon verschiedene Reste. Das Umsetzungsprodukt besitzt neben den kationischen Gruppen, die der Anbindung/Haftung auf einer Materialoberfläche dienen, weitere funktionelle Gruppen. Diese können genutzt werden, um unterschiedliche funktionelle Gruppen auf einer Oberfläche zu verankern. Dieses können Biomoleküle, wie Wirkstoffe, z. B. Bakterizide, Insektizide oder Medikamente sein, die gegebenenfalls erst nach hydrolytischen oder enzymatischen Abbau durch Freisetzung aktiv werden.

Die Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt ein Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen, bei dem man die Oberfläche mit einem vorstehend beschriebenen Umsetzungsprodukt, insbesondere einem solchen, in dem zumindest ein Teil der Reste R^1 für Ammonioalkyl steht, in Kontakt bringt. Bei den Oberflächen, die auf diese Weise behandelt werden können, kann es sich um solche aus beliebigen Materialien handeln, z. B. Glas, keramische Werkstoffe, Metalle, Kunststoffe, wie Polyolefine, Polystyrole, schlagzäh modifizierte Polystyrole. Es können auch die Oberflächen von Fasern oder Filamenten behandelt werden. Es ist ein besonderer Vorteil der Erfindung, dass die Beschichtung oder die Applikation des Umsetzungsprodukts aus einer wässrigen Lösung erfolgen kann und keiner komplizierten Vorbereitung und Ausrüstung bedarf wie beispielsweise die Oberflächenbehandlung mit Aminosilanen.

Neben der direkten Oberflächenbeschichtung auch als Schichten und Avivagen von Fasern ergeben sich für die so dargestellten Polymere Anwendungen als Dispergatoren und (reaktive) Emulgatoren. Weitere Anwendungen im Bereich der polymeren Additive betreffen Haftvermittler, Klebstoffe, Haftklebstoffe und die Immobilisierung von Wirkstoffen.

Die Erfindung wird durch die beigefügte Figur und die nachstehenden Beispiele näher veranschaulicht.

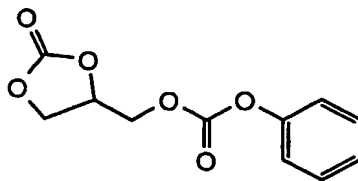
10

Fig. 1 zeigt schematisch die Herstellung einer erfindungsgemäß modifizierten polykationischen Materialoberfläche. (A) bezeichnet die eingesetzte erfindungsgemäße Verbindung der Formel I (worin R z. B. für $-\text{CH}_2\text{-OCONH-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$ und Hlg^- für ein Halogenid steht) mit einem Ammonium-Substituenten. Die Umsetzung mit dem Polyamin (B) führt zum Umsetzungsprodukt (C). (D) zeigt eine Materialoberfläche mit negativen Oberflächenladungen Z^- , die locker mit Kationen Mt^+ assoziiert sind. Bei Behandlung der Materialoberfläche (D) mit dem Umsetzungsprodukt (C) wird das Salz $\text{Mt}^+ \text{Hlg}^-$ verdrängt und es bildet sich aufgrund der vielfachen Ionenpaarwechselwirkung eine starke Haftung des Polymers zur Oberfläche aus. Am Polymer stehen Aminogruppen ($-\text{NH}_2$) für weitere Modifizierungen zur Verfügung.

20

Beispiel 1:

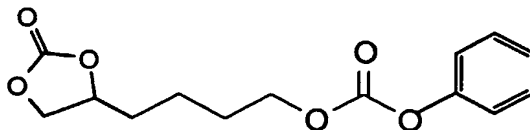
Verbindung A.1



5

Die Verbindung kann nach der von J. F. G. A. Jansen, A. A. Dias, M. Dorsch, B. Coussens, *Macromolecules* 2003, 36, 3861-3873 beschriebenen Vorschrift erhalten werden.

10 Verbindung A.2



In einem mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben werden 27 g (202 mmol) 1,2,6- Hexantriol in 65 mL 1,4-Dioxan gelöst. Bei 0° C werden 126,5 g; 101,7 mL (808 mmol; 4,0 Eq.) Chlorameisensäurephenylester im Zeitraum von ca. 1 h zugetropft und anschließend eine Lösung aus 44 mL (313 mmol) Triethylamin in 200 mL Toluol über einen Zeitraum von 3 h langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird zur Reaktionsvervollständigung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss werden zur nun trüben Lösung 68 mL 1 M HCl-Lösung zugetropft und die Reaktionslösung mit ca. 300 mL Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wird nacheinander mit 1 M HCl-Lösung und H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Zurück bleibt ein gelbliches, nach Phenol riechendes Öl. Das Phenol wird mittels Hochvakuum-Kondensation bei 70° C entfernt. Das als Nebenprodukt entstehende Diphenylcarbonat wird mittels Soxlettextraktion aus dem braungelben Öl extrahiert. Dazu wird das Öl in 3-fache Menge Kieselgel aufgenommen und in einer Soxletthülse gefüllt 16 h mit Pentan extrahiert. Das Produkt wird durch Behandlung des Kieselgels mit Ethylacetat gelöst und das hellgelbe, hochvisköse Öl im HV unter Rühren für 16 h getrocknet. Ausbeute: 32 g (114 mmol; 56 % d. Theorie)

¹H-NMR (300 Mhz, DMSO-d₆):

δ_H = 1,46 (m, 2H, CH₂-5); 1,71 (m, 4H, CH₂-4, CH₂-6); 4,14 (d/d, 1H, CH₂-2^a, ³J = 8,3 Hz, ³J = 7,9 Hz); 4,22 (t, 2H, CH₂-7, ³J = 6,4 Hz); 4,58 (t, 1H, CH₂-2^b, ³J = 8,3 Hz); 4,79 (qu, 1H, CH-3, ³J = 7,2 Hz); 7,25 (d, 2H, CH-10, ³J = 7,2 Hz); 7,29 (d, 1H, CH-12, ³J = 7,5 Hz); 7,44 (d/d, 2H, CH-11, ³J = 7,9 Hz, ³J = 7,5 Hz) ppm.

¹³C- NMR- Spektrum (75 MHz, DMSO-d₆):

δ_c = 20,39 (C-5, 1C); 27,55 (C-6, 1C); 32,33 (C-4, 1C); 68,16 (C-7, 1C); 69,12 (C-2, 1C); 76,85 (C-3, 1C); 121,12 (C-10, 2C); 126,06 (C-12, 1C); 129,55 (C-11, 2C); 150,74 (C-9, 1C); 153,06 (C-8, 1C); 154,87 (C-1, 1C) ppm.

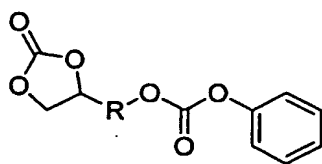
5

Verbindung B (2-Oxo-[1,3]diazepan-1-kohlensäurephenylester)

- Die Verbindung wurde wie folgt hergestellt: Zu einer Lösung von Tetramethylen-
- 10 harnstoff (1 Äquivalent) in Dichlormethan wurden zunächst 1,5 Äquivalente Triethyla-
- min und danach bei 0 bis 50 °C langsam Phenylchloroformiat (1,5 Äquivalente) zuge-
- geben. Nach beendeter Zugabe rührte man weitere 30 min. bis 2 h. Danach wurde
- abgekühlt, der Niederschlag (Amin-Hydrochlorid) abfiltriert und mit wenig Lösungsmittel
- gewaschen. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel:
- 15 Diethylether / Essigsäureethylester = 1 / 1) und bei Raumtemperatur im Vakuum (10⁻²
- mbar) getrocknet. Ausbeute: 90% d. Th.

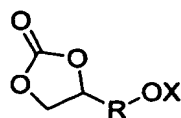
Die Herstellung weiterer Verbindungen erfolgt z. B. nach folgendem Schema:

20

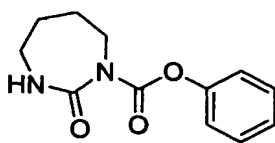


A

+ C

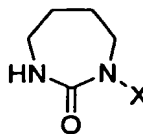


Typ I



B

+ C

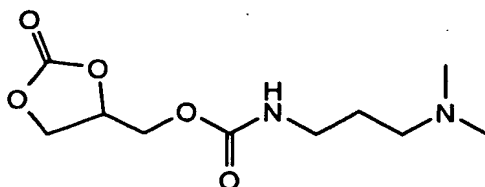


Typ II

- In einem Kolben geeigneter Größe, der mit Rückflusskühler und regelbarem Rührer versehen ist, gibt man eine der in Tabelle 1 angegebenen Komponenten C in der angegebenen Menge (in Äquivalenten) bei der angegebenen Temperatur unter Rühren zu einer vorgelegten Lösung der Komponente A.1 oder A.2 (zur Herstellung weiterer Verbindungen der Formel I) bzw. Komponente B (zur Herstellung weiterer Verbindungen der Formel II) in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Chloroform, Dichlormethan, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid, Dimethylformamid). Anschließend wird die Lösung über die in Tabelle 1 angegebene Zeit gerührt. Das Produkt wird nach üblichen Verfahren isoliert (Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile, Ausfällen und/oder Chromatographie).

Tabelle 1

Nr.	Komponente C	Herstellung von Typ I			Herstellung von Typ II		
		Äq.	Temp. [°C]	Zeit [h]	Äq.	Temp. [°C]	Zeit [h]
1	Alkylamin	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48
2	Fluoralkylamin	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48
3	Aminopolysiloxan	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48
4	Polyoxyethylen monoamin	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48
5	α -Aminoalkyl- ω -alkoxy-polyethylenglycol	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48
6	Aminoalkohol	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48
7	Diamin	-	-	-	5 - 10	0 - 100	1 - 48
8	(Alkyl)acrylsäure aminoalkylester	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48
9	Aminomonosaccharid (Glucosamin)	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48
10	Aminoalkylphosphonsäure	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48
11	Phosphorsäure monoaminoalkylester	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48
12	Aminoalkansulfonsäure	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48
13	Aminoalkyl-trialkyl-ammoniumsalz	1,0 - 1,5	(-10) - 50	1 - 48	1 - 5	0 - 100	1 - 48

Verbindung I.1 (R = CH₂, X = CO-NH-(CH₂)₃-N(CH₃)₂)

5

In einem mit Innenthermometer und Tropftrichter versehenen Zweihalskolben werden 10 g (42 mmol) **A.1** in 100 mL THF gelöst. Bei 0° C wird eine Lösung aus 4 g (40 mmol) 3,3-Dimethylaminopropylamin in 50 mL THF so langsam zugegeben, dass die Temperatur 5° C nicht überschritten wird. Zur Reaktionsvervollständigung wird die Reaktionslösung für 16 h weiter gerührt. Dabei lässt man die Temperatur langsam bis Raumtemperatur steigen. Der Reaktionsansatz wird im Rotationsverdampfer eingengt. Zur Entfernung von Phenol wird der Rückstand mit 200 mL einer Mischung aus THF/Et₂O (1:1) aufgenommen und diese 5-mal mit je 50 mL H₂O extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen werden 5-mal mit je 70 mL CHCl₃ extrahiert. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, das Trockenmittel wird abfiltriert und das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer abdestilliert. Das farblose, hochvisköse Öl wird unter Rühren im HV über Nacht getrocknet. Ausbeute: 5,1 g (21 mmol; 50 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ_H = 1,67 (qu, 2H, CH₂-7, ³J = 6,8 Hz); 2,22 (s, 6H, CH₃-9); 2,35 (t, 2H, CH₂-8, ³J = 6,8 Hz); 3,24 (q, 2H, CH₂-6, ³J = 6,0 Hz); 4,30 (m, 2H, CH₂-4); 4,36 (d/d, 1H, CH₂-2^a, ³J = 8,7 Hz, ³J = 6,0 Hz); 4,55 (t, 1H, CH₂-2^b, ³J = 8,3 Hz); 4,92 (qu, 1H, CH-3, ³J = 7,2 Hz); 6,2 (s, br., 1H, NH) ppm.

¹³C- NMR- Spektrum (75 MHz, CDCl₃):

δ_C = 26,69 (C-7, 1C); 40,52 (C-6, 1C); 45,34 (C-9, 2C); 57,90 (C-8, 1C); 63,24 (C-4, 1C); 66,04 (C-2, 1C); 74,55 (C-3, 1C); 154,78 (C-1, 1C); 155,68 (C-5, 1C) ppm.

30

Verbindung I.2 (R = CH₂, X = CO-NH-(CH₂)₂-N(CH₃)₂)

Ausgehend von 20.1 mmol **A.1** und 23 mmol Dimethylaminoethylamin wurde das Produkt in 63%-iger Ausbeute erhalten.

Verbindung I.3 (R = CH₂, X = CO-NH-(CH₂)₃-CH₃)

Ausgehend von 20.1 mmol **A.1** und 23 mmol Butylamin wurde das Produkt in 80%-iger Ausbeute erhalten.

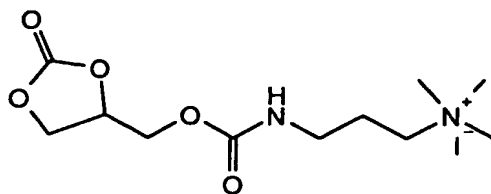
14

Verbindung I.4 (R = CH₂, X = CO-NH-(CH₂)₁₁-CH₃)

- In einem mit Innenhermometer und einem Tropftrichter ausgestatteten Zweihalskolben wurde Dicarbonat **A.1** (2.00 g, 8.40 mmol) in 20 mL trockenem THF gelöst. Nach Kühlung auf 0 °C wurde eine Suspension aus Dodecylamin (1.56 g, 8.40 mmol) in 10 mL trockenem THF langsam zugegeben, und die Temperatur unter 5 °C gehalten und über Nacht auf RT erwärmen gelassen. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum (~20 mbar, 40 °C) entfernt. Das mit einer C₁₂-Alkylkette funktionalisierte zyklische Carbonat wurde in 15 mL CHCl₃ gelöst und mittels Zugabe von 30 mL Et₂O kristallisiert. (Ausbeute: 93 %).
- ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS):
 δ_{H} = 0.88 (t, 3H, CH₃-17), 1.19-1.36 (s, 18H, CH₂-(8-16)), 1.41-1.56 (m, 2H, CH₂-7), 3.16 (dxt, 2H, CH₂-6), 4.22-4.38 (m, 3H, CH^aH^b-2, CH₂-4), 4.55 (dxd, 1H, CH^aH^b-2), 4.86-4.95 (m, 1H, CH-3), 5.08-5.18 (b, 1H, NH) ppm.
- ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS):
 δ_{C} = 14.1 (C-17), 22.7 (C-16), 26.7 (C-8), 29.3-29.8 (7C, C-(9-15)), 31.9 (C-7), 41.3 (C-6), 63.3 (C-4), 66.0 (C-2), 74.5 (C-3), 154.8 (C-1), 155.6 (C-5) ppm.

Verbindung I.5 (R = CH₂, X = CO-NH-(CH₂)₁₇-CH₃)

- In einem mit innerem Thermometer und einem Tropftrichter ausgestatteten Zweihalskolben wurde Dicarbonat **A.1** (5.00 g, 21.0 mmol) in 20 mL trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Eine Suspension aus Stearylamin (5.65 g, 21.0 mmol) in 20 mL trockenem THF wurde langsam zugegeben, und die Temperatur unter 5 °C gehalten. Die Reaktion wurde für 2 Stunden auf 0 °C und 1.5 Tag auf RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum (~20 mbar, 40 °C) entfernt. Das mit einer C₁₈-Alkylkette funktionalisierte zyklische Carbonat wurde aus CHCl₃ umkristallisiert. (Ausbeute: 85 %).

Verbindung I.6 (R = CH₂, X = CO-NH-(CH₂)₃-N(CH₃)₃)

30

- Zu einer Lösung von 0,50 g (2 mmol) Verbindung I.1 in 5 mL THF werden eine Lösung aus 0,70 g (5 mmol) CH₃I in 5 mL THF schnell zugetropft. Es fällt ein farbloser Niederschlag während des einstündigen Rührens aus. Die THF-Phase wird abdekantiert und der Niederschlag mehrmals mit THF gewaschen. Das erhaltene Produkt wird im HV über Nacht getrocknet. Ausbeute: 0,77 g (1,98 mmol; 99% d. Theorie)

35

¹H-NMR (300 Mhz, DMSO-d₆):

15

$\delta_H = 1,85$ (m, 2H, CH₂-7); 3,08 (s, 9H, CH₃-9); 3,33 (m, 4H, CH₂-8, CH₂-6); 4,17-4,31 (m, 3H, CH₂-4, CH₂-2^a); 4,57 (t, 1H, CH₂-2^b, ³J = 8,7 Hz); 5,04 (m, 1H, CH-3); 7,48 (t, 1H, NH) ppm.

¹³C- NMR- Spektrum (75 MHz, DMSO-d₆):

- 5 $\delta_C = 22,97$ (C-7, 1C); 37,42 (C-6, 1C); (C-9, 1C); 52,26 (C-8, 1C); 63,29 (C-4, 1C); 65,95 (C-2, 1C); 74,75 (C-3, 1C); 154,72 (C-1, 1C); 155,68 (C-5, 1C) ppm.

Verbindung I.7 (R = (CH₂)₄, X = CO-NH-(CH₂)₃-N(CH₃)₂)

- 10 Die Verbindung wurde analog zur Verbindung I.1 hergestellt, wobei man die Verbindung A.2 an Stelle der Verbindung A.1 als Ausgangsmaterial verwendete.

Verbindung I.8 (R = (CH₂)₄, X = CO-NH-(CH₂)₅-CH₃)

- 15 Die Verbindung wurde analog zur Verbindung I.3 hergestellt, wobei man die Verbindung A.2 an Stelle der Verbindung A.1 und Hexylamin an Stelle von Butylamin als Ausgangsmaterialien verwendete.

Verbindung I.9 (R = (CH₂)₄, X = CO-NH-(CH₂)₁₁-CH₃)

- 20 Die Verbindung wurde analog zur Verbindung I.4 hergestellt, wobei man die Verbindung A.2 an Stelle der Verbindung A.1 als Ausgangsmaterial verwendete.

Verbindung I.10 (R = CH₂, X = CO-NH-(CH₂)₂-N(CH₃)₃ ½ (SO₄))

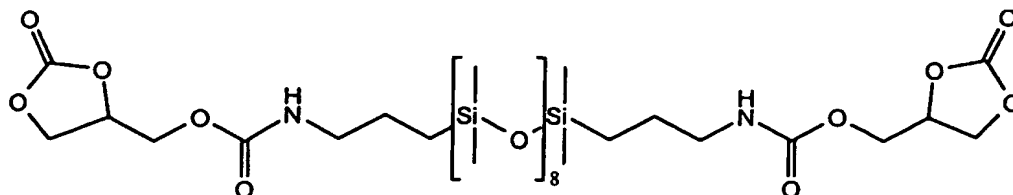
Die Verbindung wurde durch Umsetzung von 14,7 mmol der Verbindung I.2 mit 29 mmol Dimethylsulfat in 90%-iger Ausbeute erhalten.

- 25 **Verbindung I.11 (R = (CH₂)₄, X = CO-NH-(CH₂)₃-N(CH₃)₃I)**

Die Verbindung wurde analog zur Verbindung I.6 hergestellt, wobei man die Verbindung I.7 an Stelle der Verbindung I.1 als Ausgangsmaterial verwendete.

Verbindung I.12 (R = CH₂, X = CO-NH-(CH₂)₃-(Si(CH₃)₂-O)₈-Si-(CH₂)₃-NH-CO)

30



- 35 Zu einer Lösung aus 3 g (13 mmol) A.1 in 30 mL THF wird eine Lösung aus 4,6 g (4 mmol) Nonadimethylsiloxandipropylamin in 50 mL THF bei 0° C langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Lösung für 48 h weiter gerührt. Dabei lässt man die Temperatur langsam bis zur Raumtemperatur steigen. Der Reaktionsansatz

16

wird im Rotationsverdampfer eingengt. Zurück bleibt neben dem Produkt, überschüssiges Ausgangsprodukt und Phenol. Die Verunreinigungen werden durch Lösen in Pentan entfernt. Der Umsatz an Nonadimethylsiloxandipropylamin ist quantitativ.

5 ^1H -NMR (300 Mhz, CDCl_3):

$\delta_{\text{H}} = 0,03$ (s, 6H, CH_3 -10); 0,07 (s, 48H, CH_3 -9); 0,53 (t, 4H, CH_2 -8, $^3J = 8,1$ Hz); 1,54 (m, 4H, CH_2 -7); 3,16 (m, 4H, CH_2 -6); 4,30 (m, 3H, CH_2 -4, CH_2 -2^a); 4,54 (t, 1H, CH_2 -2^b, $^3J = 8,7$ Hz); 4,90 (m, 2H, CH-3).

10 **Verbindung I.13** ($\text{R} = (\text{CH}_2)_4$, $\text{X} = \text{CO-NH-(CH}_2)_3\text{-(Si(CH}_3)_2\text{-O)}_8\text{-Si-(CH}_2)_3\text{-NH-CO}$)

Die Verbindung wurde analog zur Verbindung I.12 hergestellt, wobei man die Verbindung A.2 an Stelle der Verbindung A.1 als Ausgangsmaterial verwendete.

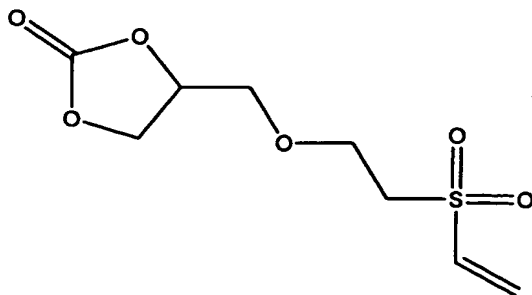
Verbindung I.14 ($\text{R} = \text{CH}_2$, $\text{X} = \text{CO-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OSiMe}_3)_3$)

- 15 Zu einer Lösung aus 3 g (12,6 mmol) A.1 in 30 mL THF wird eine Lösung aus 4,41 g (12,5 mmol) Tris(trimethylsiloxy)silanpropylamin in 50 mL THF bei 0° C langsam zuge-
tropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionslösung für 16 h weiter
gerührt. Dabei lässt man die Temperatur langsam bis zur Raumtemperatur steigen.
Der Reaktionsansatz wird im Rotationsverdampfer eingengt. Ausbeute: quantitativ.

20

Verbindung I.15 ($\text{R} = \text{CH}_2$, $\text{X} = \text{CO-NH-[CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O]}_n\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{CH}_3$)

- Zu einer Lösung von 0,5 g (2,1 mmol) A.1 in 5 mL THF wird eine Lösung aus 2,27 g
(2,1 mmol) Jeffamin M-1000 in 25 mL THF bei 0° C langsam zugetropft. Zur Reakti-
onsvervollständigung wird die Reaktionslösung für 72 h weiter gerührt. Dabei lässt man
25 die Temperatur langsam bis zur Raumtemperatur steigen. Der Reaktionsansatz wird im
Rotationsverdampfer eingengt. Ausbeute: quantitativ

Verbindung I.16 ($\text{R} = \text{CH}_2$, $\text{X} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH=CH}$)

30

Zu einer Lösung von 4-(Hydroxymethyl)-[1,3]dioxolan-2-on (0.2 g, 1.63 mmol) in Tetra-
hydrofuran (5 mL) wurden Diazabicycloundecan (25 μL) und Divinylsulfon (0.99g, 8.40
mmol) zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur unter einer Stickstoffatmosphäre ge-

rührt. Zur Reinigung wird Tetrahydrofuran abdestilliert, der Rückstand in Pentan gelöst und durch Kühlen auf 0°C das Produkt als viskoses Öl abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 75%.

5

Beispiel 2: Anwendungsbeispiele für Verbindungen des Typs I und Typs II

In einem Kolben geeigneter Größe, der mit Rückflusskühler und regelbarem Rührer versehen ist, gibt man eine der in Tabelle 2 angegebenen Komponenten D, die einer der Komponenten C entspricht oder ein stickstoffhaltiges Polymer oder ein Polyol ist, in der angegebenen Menge (in Äquivalenten, bezogen auf die Zahl der funktionellen Gruppen im Polymer) bei der angegebenen Temperatur unter Rühren zu einer Lösung einer Verbindung der Formel I oder II in einem geeigneten Lösungsmittel (z. B. Wasser, Chloroform, Dichlormethan, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid, Dimethylformamid). Anschließend wird die Lösung über die in Tabelle 2 angegebene Zeit gerührt. Das Produkt wird nach üblichen Verfahren isoliert, z. B. durch Waschen, Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile, Ausfällen, Chromatographie.

20

Tabelle 2

Nr.	Komponente D	Verbindung I			Verbindung II		
		Äq.	Temp. [°C]	Zeit [h]	Äq.	Temp. [°C]	Zeit [h]
1	Komponente C	0,1 - 5	20 - 100	1 - 48	0,1 - 5	75 - 150	1 - 48
2	Polyallylamin	0,1 - 5	20 - 100	1 - 48	0,1 - 5	75 - 150	1 - 48
3	Polyethylenimin	0,1 - 5	20 - 100	1 - 48	0,1 - 5	75 - 150	1 - 48
4	Chitosan	0,1 - 5	20 - 100	1 - 48	0,1 - 5	75 - 150	1 - 48
5	Hercosett-artige Verbindungen	0,1 - 5	20 - 100	1 - 48	0,1 - 5	75 - 150	1 - 48
6	Polyaminostyrol	0,1 - 5	20 - 100	1 - 48	0,1 - 5	75 - 150	1 - 48
7	Proteine	0,1 - 5	20 - 100	1 - 48	0,1 - 5	75 - 150	1 - 48
8	Polyol	-	-	-	0,1 - 5	75 - 150	1 - 48

5 Beispiel 2.1: Umsetzung von I.12 mit Dimethylaminopropylamin

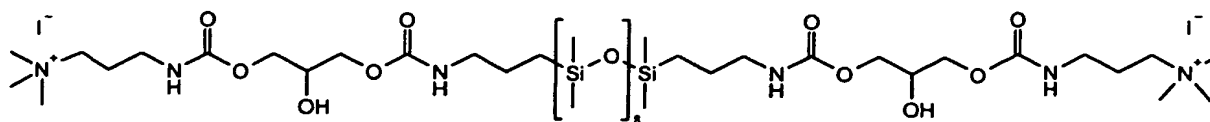
Zu einer Lösung von 6,27 g Verbindung I.12 in 50 mL THF, wird eine Lösung aus 0,78 g (7,7 mmol) Dimethylaminopropylamin in 10 mL THF bei 66° C zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Reaktionslösung für weitere 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, erhält man ein dunkelgelbes visköses Öl.

10

Herstellung der quaternären Ammoniumverbindung

7,51 g (6 mmol) des obigen Produktes werden in 25 mL THF gelöst und bei RT eine Lösung aus 1,7 g (12 mmol) Mel in 5 mL THF zugetropft. Zur Reaktionsvervollständigung wird die Lösung weitere 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mit 250 mL Et₂O gewaschen und im Hochvakuum über Nacht getrocknet. Das Produkt ist ein brauner, hygroskopischer Feststoff. Ausbeute: quantitativ.

15



20

Beispiel 2.2: Umsetzung von I.13 mit Dimethylaminopropylamin

Die Umsetzung und Quaternierung erfolgten analog zu Beispiel 2.1.

Beispiel 2.3: Umsetzung von I.1 mit Nonadimethylsiloxandipropylamin

Zu einer Lösung von 1,04 g (4 mmol) Verbindung I.1 in 10 mL THF wird eine Lösung aus 1,62 g (2 mmol) Nonadimethylsiloxandipropylamin in 10 mL THF zugetropft und die Lösung für 96 h unter Rückfluss bei 66° C erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels bleibt ein hochvisköses gelbes Öl zurück. Ausbeute: 2,5 g (2 mmol; 100% d. Theorie).

¹H-NMR (300 Mhz, CDCl₃):

δ_H = 0,03 (s, 6H, CH₃-17); 0,07 (s, br., 48H, CH₃-16); 0,53 (t, 4H, CH₂-15); 1,52 (m, 4H, CH₂-14); 1,66 (qu, 4H, CH₂-3); 2,20 (s, 12H, CH₃-1); 2,34 (t, 4H, CH₂-2); 3,18 (d, 8H, CH₂-4, CH₂-13); 3,70 (m, 2H, CH₂-8); 4,13 (m, 8H, CH₂-7, CH₂-10); 5,93 (s, br., 2H, NH) ppm.

¹³C- NMR- Spektrum (75 MHz, CDCl₃):

δ_C = 1,05 (C-16, C-17, 2C); 15,23 (C-15, 2C); 23,82 (C-14, 2C); 26,96 (C-3, 2C); 30,32; 40,30 (C-2, 2C); 44,06 (C-13, 2C); 45,36 (C-1, 4C); 57,83 (C-4, 2C); 65,83; 156,88 (C-6, C-11, 4C) ppm.

Herstellung der quaternären Ammoniumverbindung

3,3 g (2,6 mmol) der vorstehend erhaltenen Verbindung wird in 30 mL THF gelöst und bei RT eine Lösung aus 0,93 g (6,6 mmol) in 10 mL THF zugetropft. Der Ansatz wird für weitere 3 h bei RT gerührt. Dabei wird die Lösung trüb und nach einiger Zeit setzt sich eine farblose ölige Phase ab. Die THF-Phase wird abdekantiert und das Öl mehrmals mit THF gewaschen.

Zur Reinigung wird der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und mit Et₂O ausgefällt. Das Produkt wird abfiltriert und über Nacht im HV getrocknet. Man erhält ein gelbliches, hygroscopisches Produkt, das unter N₂ gelagert wird. Ausbeute: quantitativ.

¹H-NMR (300 Mhz, DMSO-d₆):

δ_H = 0,03 (s, 6H, CH₃-17); 0,07 (s, br., 48H, CH₃-16); 0,48 (t, 4H, CH₂-15); 1,40 (m, 4H, CH₂-14); 1,84 (m, 4H, CH₂-3); 2,93 (m, 8H, CH₂-4, CH₂-13); 3,27 (m, 4H, CH₂-2); 3,92 (t, 8H, CH₂-7, CH₂-10, ³J =); 4,74 (s, br., 1H, OH); 5,13 (s, br., 1H, OH); 7,17 (s, br., 2H, NH-12); 7,31 (s, br., 2H, NH-5) ppm.

¹³C- NMR- Spektrum (75 MHz, DMSO-d₆):

δ_C = -0,65 – 0,33 (C-16, C-17, 18 C); 13,80 (C-15, 2C); 22,09 (C-14, 2C); 22,31 (C-3, 2C); 36,40 (C-4, 2C); 42,3 (C-13, 2C); 51,29 (C-1, 6C); 62,38 (C-2, 2C); 63,97 (C-10, 2C); 64,22 (C-7, 2C); 65,98 (C-8, 2C); 155,09 (C-11, 2C); 155,26 (C-6; 2C).

Beispiel 2.4: Umsetzung von I.7 mit Nonadimethylsiloxandipropylamin

Die Umsetzung und Quaternierung erfolgten analog zu Beispiel 2.1.

Beispiel 2.5: Umsetzung von I.9 mit Dimethylaminopropylamin

- Das mit einer C₁₂-Alkylkette funktionalisierte zyklische Carbonat (5.02 g, 15.2 mmol) wurde bei RT in CHCl₃ gelöst, 3-Dimethylaminopropylamin (2.22 g, 21.7 mmol) zugegeben und 2 Tage unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel und das überschüssige 3-Dimethylaminopropylamin wurden unter Vakuum entfernt. Das funktionelle Diurethan wurde ohne weitere Reinigung für die Quaternisierung der Aminogruppe eingesetzt. (Ausbeute: quantitativ).

Beispiel 2.6: Umsetzung von I.5 mit Dimethylaminopropylamin

- Das mit einer C₁₈-Alkylkette funktionalisierte zyklische Carbonat (2.50 g, 6.04 mmol) und 3-Dimethylaminopropylamin (0.74 g, 7.25 mmol) wurden in 25 mL CHCl₃ gelöst und unter Rückfluss 20 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das funktionelle Diurethan wurde ohne weitere Reinigung für die Quaternisierung der Aminogruppe eingesetzt. (Ausbeute: quantitativ).

- Quaternisierung mit Mel:** Zu einer Lösung des tertiären Amins (5 mmol) in Aceton, Toluol oder Acetonitril (5 mL) wurde tropfenweise eine Lösung aus Mel (15 mmol) im selben Lösungsmittel (5 mL) zugegeben. Die Reaktion wurde bei RT 2 Stunden gerührt. Das Produkt fiel aus (eventuell mit Zugabe von Hexan als Fällungsmittel). Das Produkt wurde abfiltriert und getrocknet. (Ausbeute: 85-93%)

- Quaternisierung mit n-Hexylbromid, C₁₂H₂₅-Br, n-C₁₈H₃₇-Br:** Zu einer Lösung des tertiären Amins (5 mmol) in Acetonitril (10 mL) wurde das gewünschte Alkylbromid (n-Hexyl-, n-Dodecyl- oder Stearyl bromid, 7 mmol) zugegeben. Die Reaktion wurde unter Rückfluss 22 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Das Produkt wurde durch Austausch des Gegenions (Bromid gegen Chlorid) gereinigt (Quantitative Umsetzung des Amins).

- Quaternisierung mit n-Hexyl-OTs, C₁₂H₂₅-OTs, n-C₁₈H₃₇-OTs:** Zu einer Lösung des tertiären Amins (5 mmol) in Acetonitril (10 mL) wurde das gewünschte Alkyltosylat (n-Hexyl-, n-Dodecyl- oder Stearyl tosylat, 7 mmol) zugegeben. Die Reaktion wurde unter Rückfluss 20 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Das Produkt wurde durch Austausch des Gegenions (Tosylat gegen Chlorid) gereinigt (Quantitative Umsetzung des Amins).

Beispiel 3: Modifizierung von Polyaminen**Beispiel 3.1: Modifizierung von Poly(allylamin)**

Polyallylamin ($M_w = \sim 17000$ g/mol) in 20 gew.% wässrige Lösung (1.00 g, 3.50 mmol) und eine Lösung der Verbindung I.9 (288 mg, 0.875 mmol) in 4 mL THF wurden gemischt und 18 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlung war die Lösung klar. Nach Entfernung von THF unter Vakuum fiel das Produkt aus. NMR spektroskopische Analyse zeigte die Anwesenheit aller Bausteine im Produkt.

Beispiel 3.2: Modifizierung von Poly(ethylenimin)

Polyethylenimin ($M_w = 10000$ g/mol, Aldrich) (15.2 mmol NH_2 -Gruppen) und die Verbindung I.3 (7.6 mmol) und Verbindung I.10 (7.6 mmol) wurden in Methanol bei 70°C (oder alternativ in Dimethylformamid bei 80°C) 8h gerührt. Das Produkt wurde durch Ausfällen in Toluol isoliert. NMR spektroskopische Analyse zeigte die Anwesenheit aller Bausteine im Produkt.

Beispiel 3.3: Modifizierung von Poly(dimethylsiloxan-co-methylaminopropylsiloxan)

Zu einer Lösung aus 0,5 g (2,1 mmol) Verbindung A.1 in 5 mL THF wird eine Lösung aus 9,45 g (2,1 mmol) Poly-dimethylsiloxan-co-methylpropylaminsiloxan in 80 mL THF bei 0° C langsam zugetropft. Zur Reaktionsvervollständigung wird die Reaktionslösung für 72 h weiter gerührt. Dabei lässt man die Temperatur langsam auf Raumtemperatur steigen. Der Reaktionsansatz wird im Rotationsverdampfer eingeeengt. Ausbeute: quantitativ

Beispiel 4: Copolymerisation von 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylmethacrylat**Beispiel 4.1: Copolymerisation von 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylmethacrylat und Methylmethacrylat**

In einem ausgeheizten Kolben wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 50 mmol Methylmethacrylat, 2,63 mmol 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylmethacrylat und 1,08 mmol Azoisobutyronitril in Methylethylketon vorgelegt. Die Copolymerisation wurde durch Eintauchen in ein auf 75 °C vorgeheiztes Ölbad gestartet. Nach 2,5 Stunden wurde die Umsetzung durch Eintauchen in ein Eisbad abgebrochen. Man versetzte das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan, rührte 1 Stunde und fällte das gebildete Polymer mit n-Pentan. Das Polymer wurde 24 Stunden im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet. Ausbeute 90 % d. Th.; M_n (GPC) 13600; $M_w/N_n = 7,8$.

22

Das so hergestellte Polymer wurde mit Dodecylamin, 3-Dimethylamino-1-propylamin sowie mit einer Mischung beider Amine umgesetzt.

Polymeranaloge Umsetzung mit Dodecylamin:

5

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 300 mg Copolymer (dies entspricht 2,876 mmol an Wiederholungseinheiten und somit sind 0,144 mmol Wiederholungseinheiten polymeranalog umsetzbar) und 0,719 mmol Dodecylamin in Tetrahydrofuran vorgelegt. Es wurde bei RT gerührt. Nach 24 h wurde in Pentan gefällt. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit 1 molarer Natronlauge extrahiert. Die organische Phase wurde wieder in Pentan gefällt und 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet. Die Umsetzung erfolgte quantitativ.

15

Polymeranaloge Umsetzung mit 3-Dimethylamino-1-propylamin:

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 300 mg Copolymer (dies entspricht 2,876 mmol an Wiederholungseinheiten und somit sind 0,144 mmol Wiederholungseinheiten polymeranalog umsetzbar) und 0,719 mmol 3-Dimethylamino-1-propylamin in Tetrahydrofuran vorgelegt. Es wurde bei RT gerührt. Nach 24 h wurde in Pentan gefällt. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit 1 molarer Natronlauge extrahiert. Die organische Phase wurde wieder in Pentan gefällt und 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet. Die Umsetzung erfolgte quantitativ.

25

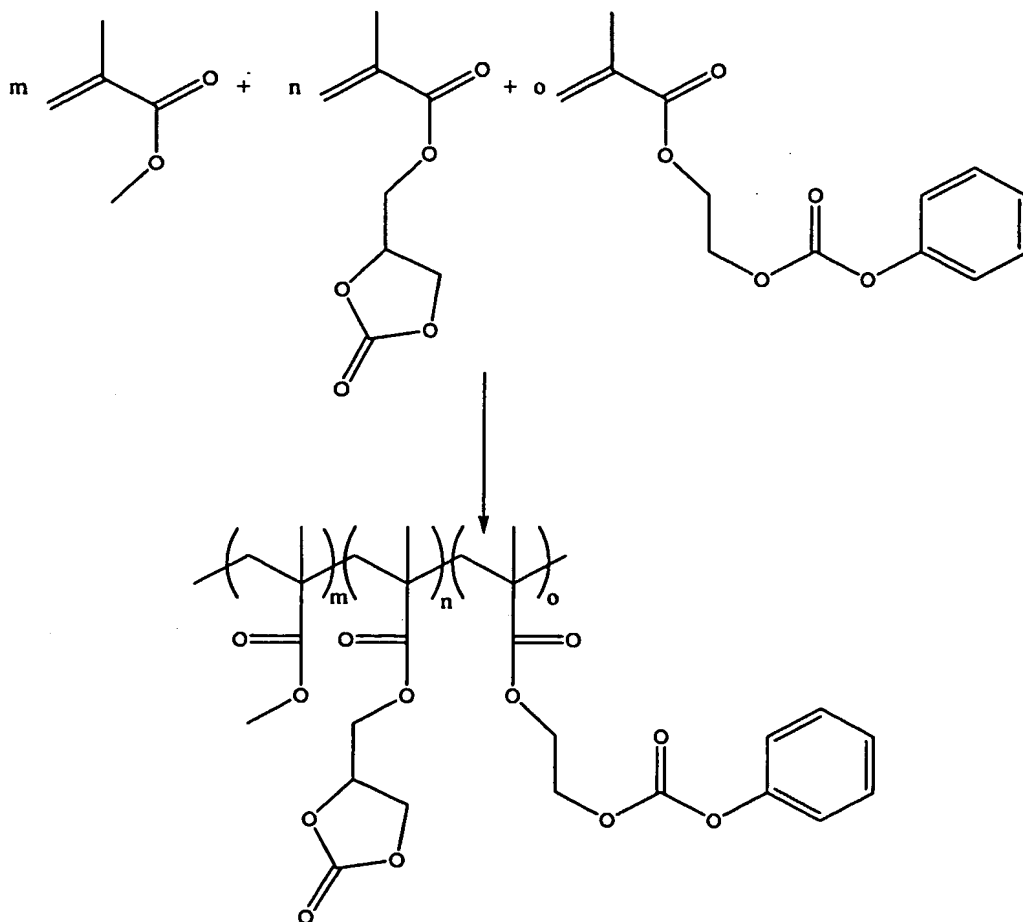
Polymeranaloge Umsetzung mit 3-Dimethylamino-1-propylamin und Dodecylamin (1:1):

30

In einem ausgeheizten Schlenkrohr wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 300 mg Copolymer (dies entspricht 2,876 mmol an Wiederholungseinheiten und somit sind 0,144 mmol Wiederholungseinheiten polymeranalog umsetzbar), 0,072 mmol 3-Dimethylamino-1-propylamin und 0,072 mmol Dodecylamin in Tetrahydrofuran vorgelegt. Es wurde bei RT gerührt. Nach 24 h wurde in Pentan gefällt. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit 1 molarer Natronlauge extrahiert. Die organische Phase wurde wieder in Pentan gefällt und 24 h im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet. Die Umsetzung erfolgte quantitativ.

35

Beispiel 4.2: Copolymerisation von 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylmethacrylat, 2-Phenoxycarbonyloxy-ethylmethacrylat und Methylmethacrylat

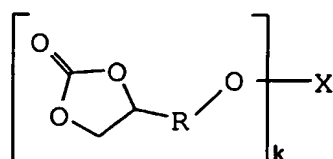


5

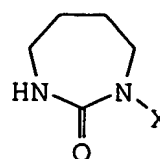
In einem ausgeheizten Kolben wurden unter einer Stickstoffatmosphäre 12 mmol Methylmethacrylat, 1,5 mmol 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylmethacrylat, 1,5 mmol 2-Phenoxycarbonyloxy-ethylmethacrylat (hergestellt durch Umsetzung von Hydroxyethylmethacrylat mit Phenylchloroformiat gemäß V. P. Joshi, S. K. Karode, M. G. Kulkarni, R. A. Mashelkar, *Chem. Eng. Sci.* 1998, 53, 2271) und 0,371 mmol Azoisobutyronitril in Methylethylketon vorgelegt. Die Copolymerisation wurde durch Eintauchen in ein auf 75 °C vorgeheiztes Ölbad gestartet. Nach 3 Stunden wurde die Umsetzung durch Eintauchen in ein Eisbad abgebrochen. Man versetzte das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan, rührte 1 Stunde und fällte das gebildete Polymer mit n-Pentan. Das Polymer wurde 24 Stunden im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet. Ausbeute 85 % d. Th.; M_n (GPC) 9000; $M_w/N_n = 2,9$.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Modifizierung eines Substrates, das über funktionelle Gruppen verfügt, welche unter Hydroxygruppen, primären und sekundären Aminogruppen ausgewählt sind, bei dem man wenigstens ein Substrat unter Bedingungen mit einer Verbindung der Formel I oder II in Kontakt bringt, dass die funktionellen Gruppen unter Öffnung des 1,3-Dioxolanrings bzw. 1,3-Diazaheptanrings und Ausbildung einer kovalenten Bindung mit der Verbindung der Formel I oder II reagieren,



I



II

worin

R für C₁-C₁₂-Alkylen steht;

- 15 wenn k für 1 steht, X für CO-CH=CH₂, CO-C(CH₃)=CH₂, CO-O-Aryl, C₂-C₆-Alkylen-SO₂-CH=CH₂, oder CO-NH-R¹ steht; und

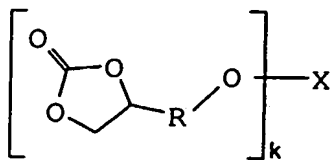
20 R¹ für C₁-C₃₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₁-C₃₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₆-Alkyloxy-C₁-C₃₀-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy-C₁-C₃₀-alkyl, Amino-C₁-C₃₀-alkyl, Mono- oder Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃₀-alkyl, Ammonio-C₁-C₃₀-alkyl, Polyoxyalkylen-C₁-C₃₀-alkyl, Polysiloxanyl-C₁-C₃₀-alkyl, (Meth)acryloyloxy-C₁-C₃₀-alkyl, Sulfono-C₁-C₃₀-alkyl, Phosphono-C₁-C₃₀-alkyl, Di(C₁-C₆-alkyl)phosphono-C₁-C₃₀-alkyl, Phosphonato-C₁-C₃₀-alkyl, Di(C₁-C₆-alkyl)phosphonato-C₁-C₃₀-alkyl oder einen Saccharidrest steht, und

- 25 wenn k für eine ganze Zahl von mehr als 1 steht, X für (i) den Rest eines Polyamins, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)NH-Gruppen gebunden ist, oder (ii) ein polymeres Gerüst steht, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)-, NH-C₂-C₆-Alkylen-O(CO)- oder (CO)-O-C₂-C₆-Alkylen-O(CO)-Gruppen gebunden ist.

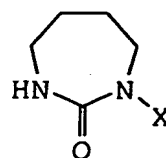
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Substrat unter Biomolekülen, Polymeren oder Oberflächen ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Substrat ein Polymer ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei in der Verbindung der Formel I oder II X für CO-NH-R¹ steht und zumindest ein Teil der Reste R¹ für Ammonioalkyl steht.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei ein Teil der Reste R¹ für von Ammonioalkyl verschiedene Reste steht.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Verbindung der Formel I oder II mit einem ersten Substrat unter Bedingungen in Kontakt bringt, dass sich zwischen einem ersten Ende der Verbindung der Formel I oder II und dem ersten Substrat eine kovalente Bindung ausbildet, und das Reaktionsprodukt mit einem zweiten Substrat unter Bedingungen in Kontakt bringt, dass sich zwischen einem zweiten Ende der Verbindung der Formel I oder II und dem zweiten Substrat eine kovalente Bindung ausbildet.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das erste und/oder zweite Substrat unter Biomolekülen, Polymeren oder Oberflächen ausgewählt ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Polymer ausgewählt ist unter Polyalkylen-aminen, Polyvinylamin, Polyallylamin, Polyethylenimin, Chitosan, Polyamid-Epichlorhydrin-Harzen, Polyaminostyrol, Peptiden oder Proteinen.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Verbindung der Formel I ausgewählt ist unter
 - 4-Phenyloxycarbonyloxymethyl-2-oxo-1,3-dioxolan,
 - 4-(4-Phenyloxycarbonyloxy)butyl-2-oxo-1,3-dioxolan,
 - 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylacrylat,
 - 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylmethacrylat,
 - 4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-butylacrylat,
 - 4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-butylmethacrylat,
 - 4-(Vinylsulfonylethyloxy)-butyl-2-oxo-1,3-dioxolan.
10. Verbindung der Formel I oder II,



I

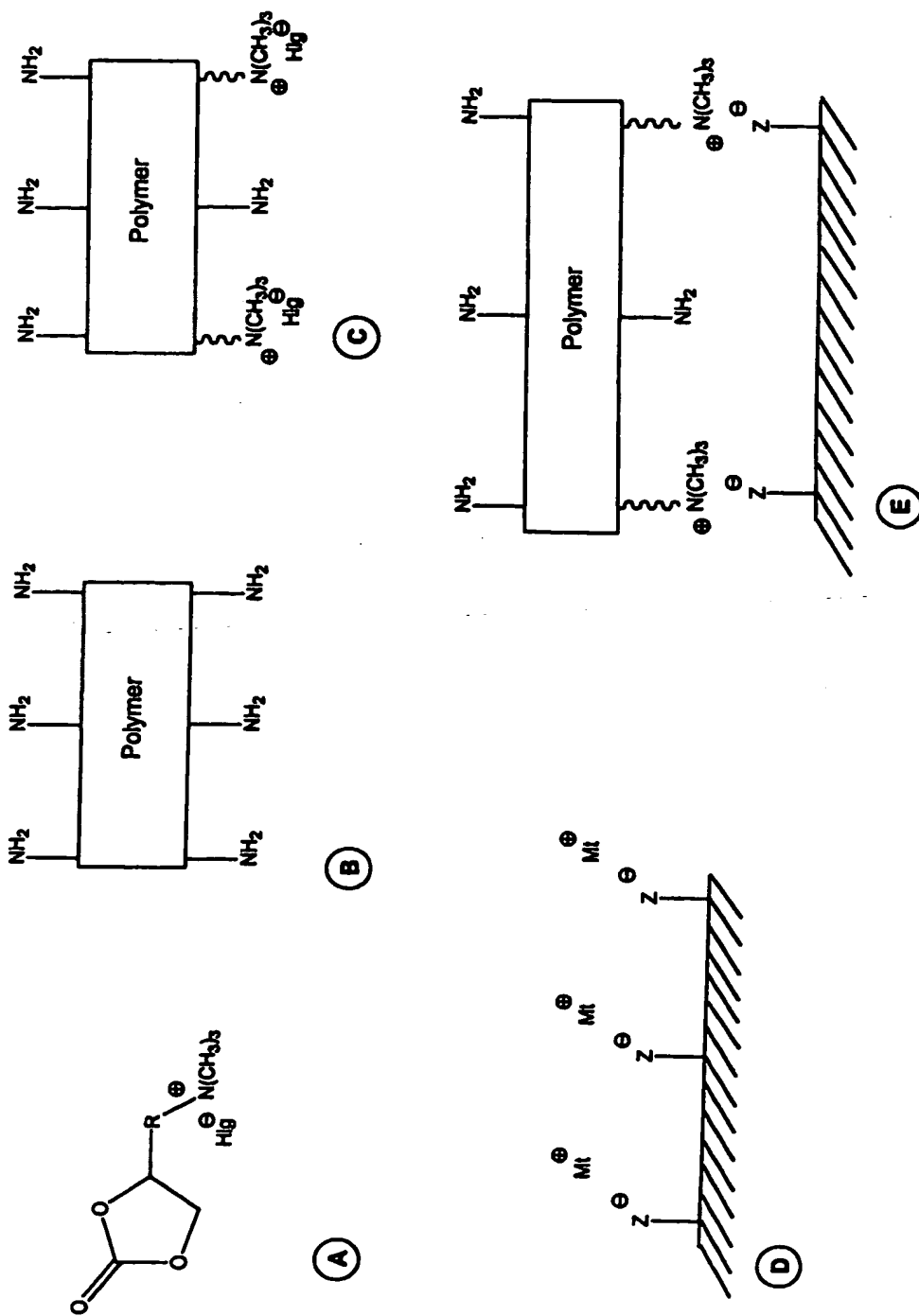


II

- R für C₁-C₁₂-Alkylen steht;
 wenn k für 1 steht, X für C₂-C₆-Alkylen-SO₂-CH=CH₂ oder CO-NH-R¹ steht; und
 R¹ für C₁-C₃₀-Alkyl, C₁-C₃₀-Halogenalkyl, C₁-C₃₀-Hydroxyalkyl, C₁-C₆-Alkyloxy-C₁-
 C₃₀-alkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyloxy-C₁-C₃₀-alkyl, Amino-C₁-C₃₀-alkyl, Mono- oder
 5 Di(C₁-C₆-alkyl)amino-C₁-C₃₀-alkyl, Ammonio-C₁-C₃₀-alkyl, Polyoxyalkylen-C₁-C₃₀-
 alkyl, Polysiloxanyl-C₁-C₃₀-alkyl, Sulfono-C₁-C₃₀-alkyl, Phosphono-C₁-C₃₀-alkyl,
 Di(C₁-C₆-alkyl)phosphono-C₁-C₃₀-alkyl, Phosphonato-C₁-C₃₀-alkyl, Di(C₁-C₆-
 alkyl)phosphonato-C₁-C₃₀-alkyl oder einen Saccharidrest steht, und
- 10 wenn R für C₂-C₁₂-Alkylen steht, X auch für CO-Aryl, CO-CH=CH₂, CO-
 C(CH₃)=CH₂ oder (Meth)acryloyloxy-C₁-C₃₀-alkyl-NH-CO stehen kann,
- oder wenn k für eine ganze Zahl von mehr als 1 steht, X den Rest eines Polya-
 mins steht, an das der in Klammern stehende Formelteil über (CO)NH-Gruppen
 15 gebunden ist.
11. Verbindung nach Anspruch 10, worin R¹ für
 -(CH₂)_n-CH₃,
 -(CH₂)_n-(CF₂)_m-CF₃,
 20 -(CH₂)_n-[Si(CH₃)₂-O]_p-H,
 -(CH₂)_n-Si(OSi(CH₃)₃)₃,
 -(CH₂)_n-(O-CH₂-CHR⁴)_p-OR³,
 -R²-OH,
 -R²-NH₂,
 25 -R²-NR³₃⁺ Y⁻,
 -R²-SO₃H,
 -R²-PO₃H₂,
 -R²-OPO₃H₂
 oder einen Saccharidrest steht,
 30 wobei R² für C₁-C₁₈-Alkylen, R³ für C₁-C₁₈-Alkyl oder Benzyl und R⁴ für Wasser-
 stoff oder Methyl steht,
 Y für ein Äquivalent eines Anions steht,
 n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 12 stehen; und
 p für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.
- 35 12. Verbindung nach Anspruch 10, ausgewählt unter
 4-(4-Phenyloxy-carbonyloxy)butyl-2-oxo-1,3-dioxolan,
 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylacrylat,
 2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl-methylmethacrylat,
 40 4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-butylacrylat,
 4-(2-Oxo-1,3-dioxolan-4-yl)-butylmethacrylat,

4-(Vinylsulfonylethyloxy)-butyl-2-oxo-1,3-dioxolan.

13. Modifiziertes Polymer, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5.
- 5
14. Verwendung des modifizierten Polymers nach Anspruch 13 als Avivagemittel, Dispergator, Emulgator, Haftvermittler, Klebstoff, Haftklebstoff, zur Modifizierung von Oberflächen oder zur Immobilisierung von Wirkstoffen.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP2004/014047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D317/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JANSEN, JOHAN F. G. A. ET AL: "Fast Monomers: Factors Affecting the Inherent Reactivity of Acrylate Monomers in Photoinitiated Acrylate Polymerization" MACROMOLECULES, 36(11), 3861-3873 CODEN: MAMOBX; ISSN: 0024-9297, 2003, XP002285157 cited in the application page 3871	10
A	WO 02/42383 A (COUSSENS BETTY BERNICE ; DORSCHU MARKO (NL); DSM NV (NL); DIAS AYLVIN) 30 May 2002 (2002-05-30) page 40	10
A	US 2002/183474 A1 (KLEIN) 5 December 2002 (2002-12-05)	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 February 2005

Date of mailing of the international search report

16/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bardili, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP2004/014047

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0242383	A	30-05-2002	EP 1209132 A1	29-05-2002
			EP 1225206 A1	24-07-2002
			AU 2279502 A	03-06-2002
			AU 2279602 A	03-06-2002
			BR 0115549 A	23-09-2003
			CN 1419470 T	21-05-2003
			CN 1486349 T	31-03-2004
			EP 1274662 A2	15-01-2003
			EP 1341857 A1	10-09-2003
			JP 2004514745 T	20-05-2004
			JP 2004514759 T	20-05-2004
			WO 0242383 A1	30-05-2002
			WO 0242237 A2	30-05-2002
			US 2002146225 A1	10-10-2002
			US 2003149127 A1	07-08-2003
US 2002183474	A1	05-12-2002	EP 1399148 A2	24-03-2004
			WO 02079148 A2	10-10-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014047

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D317/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JANSEN, JOHAN F. G. A. ET AL: "Fast Monomers: Factors Affecting the Inherent Reactivity of Acrylate Monomers in Photoinitiated Acrylate Polymerization" MACROMOLECULES, 36(11), 3861-3873 CODEN: MAMOBX; ISSN: 0024-9297, 2003, XP002285157 in der Anmeldung erwähnt Seite 3871	10
A	WO 02/42383 A (COUSSENS BETTY BERNICE ; DORSCHU MARKO (NL); DSM NV (NL); DIAS AYLVIN) 30. Mai 2002 (2002-05-30) / Seite 40	10
A	US 2002/183474 A1 (KLEIN) 5. Dezember 2002 (2002-12-05)	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bardili, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

P/EP2004/014047

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0242383 A	30-05-2002	EP 1209132 A1	29-05-2002
		EP 1225206 A1	24-07-2002
		AU 2279502 A	03-06-2002
		AU 2279602 A	03-06-2002
		BR 0115549 A	23-09-2003
		CN 1419470 T	21-05-2003
		CN 1486349 T	31-03-2004
		EP 1274662 A2	15-01-2003
		EP 1341857 A1	10-09-2003
		JP 2004514745 T	20-05-2004
		JP 2004514759 T	20-05-2004
		WO 0242383 A1	30-05-2002
		WO 0242237 A2	30-05-2002
		US 2002146225 A1	10-10-2002
		US 2003149127 A1	07-08-2003
US 2002183474 A1	05-12-2002	EP 1399148 A2	24-03-2004
		WO 02079148 A2	10-10-2002